

07242514

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

ТУРОВА Елена Николаевна

**ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ
ОЦЕНКИ ИНТЕГРАЛЬНОЙ АНТИОКСИДАНТНОЙ
СПОСОБНОСТИ ЛЕКАРСТВЕННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО
СЫРЬЯ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ**

02.00.02- аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань-2001

Работа выполнена на кафедре аналитической химии химического факультета
Казанского государственного университета.

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор И.Ф. Абдуллин

Научный консультант: член-корр. РАЕН, академик МАНВИШ,
доктор химических наук,
профессор Г.К. Будников

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор М.И. Евгеньев

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000568889

кандидат химических наук,
доцент А.И. Мовчан

Ведущая организация: Казанский государственный
медицинский университет

Защита состоится « 15 » ноября 2001 г. в 14 ч. на заседании
специализированного диссертационного Совета К 212.081.04 по химическим
наукам Казанского государственного университета по адресу: ул. Кремлевская,
18, КГУ, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И.
Лобачевского Казанского государственного университета.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу:
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, КГУ, Научная часть.

Автореферат разослан « 15 » октября 2001 г.

Ученый секретарь Совета,
кандидат химических наук

А.Г. Зазыбин

0724251-1

Актуальность

темы.

УРЛ

Окислительные процессы в организме, усиливающиеся под действием различных неблагоприятных факторов окружающей среды и некачественного питания, являются одними из основных механизмов возникновения синдрома окислительного стресса и развития свободнорадикальных патологий, таких как атеросклероз, гипертония, ишемия, рак, катаракта и многие другие. Важная роль в регуляции этих процессов принадлежит антиоксидантам, снижающим одновременно как интенсивность свободнорадикального окисления, так и тяжесть клинических симптомов.

Антиоксидантные свойства проявляют многие биологически активные вещества. К ним относятся дубильные вещества, флавоноиды, катехины, антоцианы (природные красители растений), витамины, сахара и некоторые органические кислоты, обладающие мягким воздействием на организм и сравнительно низкой токсичностью. Кроме того, антиоксиданты растительного происхождения уменьшают побочные эффекты, возникающие при применении синтетических лекарственных средств и в результате использования лазерной и радиационной терапии. Все перечисленные вещества имеют сходные фрагменты в структуре своих молекул, которые служат своего рода ловушками для свободных радикалов, провоцирующих разрушительное окисление в организме. Чем выше содержание веществ в препаратах, тем сильнее их антиокислительная способность. С другой стороны, повышенное содержание антиоксидантов в препаратах на основе лекарственного растительного сырья (соки, отвары, настойки, бальзамы) или неправильное их применение может повлечь за собой нежелательные последствия, и поэтому важной задачей является определение интегральной антиоксидантной способности пищевых продуктов и биодобавок для оценки их качества.

Кроме того, определение суммарного содержания биоантиоксидантов в применяемых лекарственных препаратах, а также фармакокинетические измерения в биосубстратах (крови, сыворотке крови, плазме и тканях) в дальнейшем могут быть использованы для выяснения их роли в механизмах антиоксидантной защиты организма, ослабления действия окислительного стресса и, возможно, для ранней диагностики свободнорадикальных патологий.

Применяемые в настоящее время для оценки антиоксидантной способности природных субстратов методы являются длительными, трудоемкими и дорогостоящими. Кроме того, результаты исследований часто несопоставимы, так как они получены в разных модельных системах. Поэтому поиск других альтернативных методов определения как индивидуальных антиоксидантов, так и интегральной антиоксидантной способности пищевых продуктов и растительных объектов представляет актуальную задачу.

Основным свойством антиоксидантов является склонность к легкой отдаче протона - к окислению. Поэтому одним из перспективных подходов к оценке антиоксидантной способности пищевых продуктов может оказаться использование электрогенерированных окислителей.

Цель работы: установление возможности использования электрогенерированных окислителей для определения индивидуальных антиоксидантов и разработка способа оценки интегральной антиоксидантной способности лекарственного растительного сырья и пищевых продуктов.

Научная новизна. Впервые разработан новый подход к оценке интегральной антиоксидантной способности с помощью электрогенерированных титрантов.

Установлены стехиометрические коэффициенты реакций 12 индивидуальных биологически активных соединений, проявляющих антиоксидантные свойства, с электрогенерированными галогенами и некоторыми окислителями - ионами металлов.

Проведено исследование антиоксидантного действия 46 экстрактов пищевых продуктов и 42 фитопрепаратов на основе лекарственного растительного сырья. Для количественной оценки антиоксидантной способности впервые введена характеристика **бромная антиоксидантная способность (АОС)**, выраженная в единицах количества электричества (кулонах), затраченного на титрование 100 г (или 100 мл) препарата электрогенерированным бромом.

Установлена взаимосвязь между интегральной антиоксидантной способностью пищевых продуктов и лекарственного растительного сырья и содержанием отдельных групп биологически активных соединений: суммы флавоноидов, токоферолов и веществ восстанавливающего характера.

Выявлено, что показатель бромной антиоксидантной способности отражает суммарное содержание в препаратах антиоксидантов и показана возможность его использования для контроля качества пищевых продуктов и препаратов на основе лекарственного растительного сырья.

Практическая значимость. Разработаны способы кулонометрического определения витаминов (А, Е, Р, С), танина, ионола, сорбиновой и мочевой кислот, серосодержащих аминокислот (метионина, цистеина, цистина, глутатиона) в модельных растворах и образцах пищевых продуктов. Найдены рабочие условия вольтамперометрического определения ионола, серосодержащих аминокислот, а также мочевой кислоты в модельных растворах и сыворотке крови. Способы характеризуются высокой точностью, хорошей воспроизводимостью, отличаются простотой и экономичностью, а вольтамперометрическая методика определения мочевой кислоты в сыворотке крови кроме хорошей воспроизводимости (S_r не более 0,04), обеспечивает высокую производительность, что позволяет ее рекомендовать для применения в клинических лабораториях.

Проведен анализ антиоксидантной способности около 90 объектов растительного происхождения. Результаты определения антиоксидантных свойств пищевых продуктов, лекарственного растительного сырья и индивидуальных биологически активных соединений позволили выявить

объекты с высокой антиоксидантной способностью, использование которых перспективно для коррекции антиокислительного статуса организма.

Разработан новый кулонометрический способ определения интегральной антиоксидантной способности, который может быть рекомендован для оценки качества фитопрепаратов, пищевых продуктов (плодовых и ягодных соков, чая, пива) и комплексных препаратов (бальзамы, травяные чаи, биологически активные добавки).

На защиту выносятся:

1. Новый способ кулонометрической оценки интегральной антиоксидантной способности пищевых продуктов, лекарственного растительного сырья и препаратов на его основе.
2. Результаты определения антиоксидантной способности пищевых продуктов и фитопрепаратов с помощью электрогенерированных титрантов и обсуждение зависимости антиоксидантной способности растительного материала от содержания различных групп биологически активных соединений.
3. Разработанные способы определения ионола в растительных маслах, сорбиновой кислоты в майонезе и кондитерских кремах и мочевой кислоты в сыворотке крови.
4. Результаты кулонометрического определения индивидуальных антиоксидантов (ионола, витаминов А, Е, Р и С, мочевой и сорбиновой кислот).
5. Рабочие условия вольтамперометрического определения некоторых индивидуальных антиоксидантов (ионола, мочевой кислоты и серосодержащих аминокислот) на стационарных электродах.
6. Потенциометрический способ оценки вклада аскорбиновой кислоты в интегральную антиоксидантную способность некоторых соков и экстрактов.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на II Всероссийской конференции молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии" (Саратов, 1999 г.), V Всероссийской конференции с участием стран СНГ "Электрохимические методы анализа" (ЭМА-99) (Москва, 1999 г.), VIII Международной конференции по электроанализу (ESEAC'2000) (Бонн, 2000 г.), Всероссийской конференции "Химический анализ веществ и материалов" (Москва, 2000 г.), IV Всероссийской конференции "ЭКОАНАЛИТИКА-2000" с международным участием (Краснодар, 2000 г.), Всероссийской междисциплинарной научной конференции "Диалог науки и практики в поисках новой парадигмы общественного развития России в новом тысячелетии" (Йошкар-Ола, 2000 г.), итоговой научной конференции Казанского государственного университета (Казань, 2000 г.)

Публикации. По материалам диссертации опубликовано и прошли рецензирование 11 статей, в том числе обзор "Органические антиоксиданты как объекты анализа" и тезисы 7 докладов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 145 страницах, содержит 33 таблицы, 12 рисунков и библиографию из 192 наименований. Работа состоит из введения, литературного обзора, пяти глав экспериментальной части, в которых описана постановка задачи, аппаратура, объекты и техника эксперимента и изложены результаты с их обсуждением, выводов, заключения и списка цитируемой литературы.

Во введении раскрыта актуальность темы, определены цели и задачи исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость работы.

В литературном обзоре (глава 1) рассмотрены методы определения антиоксидантов в различных объектах (пищевых продуктах, лекарственных травах, фармпрепаратах и биосубстратах) и способы оценки суммарной антиоксидантной способности пищевых продуктов и биологических жидкостей в системах *in vitro*.

Во второй главе представлены данные об объектах исследования, используемых методах и приборах, описаны условия эксперимента.

Главы 3-6 посвящены обсуждению полученных результатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимические исследования проводили на потенциостатах П-5827 М и ПИ-50-1.1. Электрогенерацию галогенов в методе кулонометрического титрования осуществляли при постоянной силе тока 5,0 мА из водных 0,2 М растворов KCl и KBr в 0,1 М H_2SO_4 с определением конца титрования амперометрической индикацией с двумя поляризованными платиновыми электродами ($\Delta E = 300$ мВ).

В качестве растворителя использовали ацетонитрил, который обеспечивал генерацию вышеуказанных титрантов со 100% выходом по току, а также хорошую растворимость в нем ионола и витамина Е. Электрогенерацию галогенов в ацетонитриле проводили при постоянной силе тока, на гладком платиновом электроде, на фоне 0,2М $HClO_4$ или 0,5М $NaClO_4$.

Для автоматической регистрации вольтамперограмм использовали двухкоординатный регистрирующий прибор ПДА 1. Вольтамперограммы исследуемых растворов регистрировали на стационарных электродах с линейной разверткой потенциала со скоростью поляризации 20 мВ/с. Рабочие электроды из платины, меди и золота готовили из соответствующего металла чистоты не ниже 99,9%, видимая площадь поверхности которых составляет 0,03-1 см². Вспомогательный электрод состоял из платиновой проволоки, свернутой спиралью. В качестве электрода сравнения использовали насыщенные каломельный и хлоридсеребряный электроды.

В работе использовали реактивы марок х.ч., ч.д.а и фармакопейной чистоты, органические растворители при необходимости подвергали дополнительной очистке по известным методикам. В качестве стандартного

раствора α -токоферола использовали витамин Е в масле производства Н. La-ROCHE (Франция) с содержанием α -токоферилацетата 97,9%.

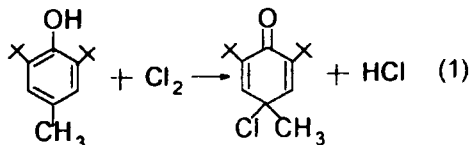
Лекарственные растения собраны на территории Республики Татарстан в соответствии с рекомендуемыми сроками сбора, водно-спиртовые настойки использовали промышленного производства, а спиртовые настойки плодов боярышника, родиолы розовой и березовых почек готовили в соответствии с требованиями Государственной Фармакопеи. Использовали коммерческие образцы растительных масел, чая, пива, бальзамов "Биттнер" и "Гербамарин".

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Кулонометрическое определение индивидуальных антиоксидантов с помощью электрогенерированных окислителей

В ходе эксперимента установлены стехиометрические коэффициенты 12 индивидуальных соединений, проявляющих антиоксидантные свойства с электрогенерированными окислителями.

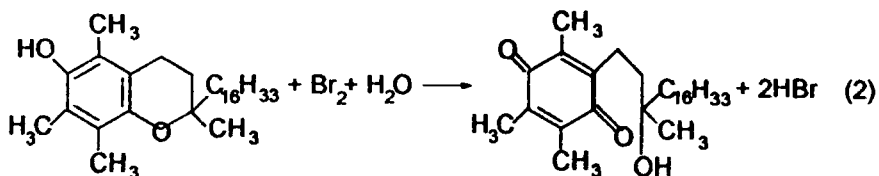
Инол. Экспериментально установлено, что электрогенерированный Cl_2 реагирует с инолом в соотношении 1:1. При этом, вероятно, происходит разрушение ароматической системы связей в структуре инола, приводящее к образованию хинолидного соединения. Найденные стехиометрические коэффициенты реакции строго воспроизводимы и позволяют количественно определять инол. Нижняя граница определяемых содержаний инола составляет 20 мкг/мл. Исходя из литературных данных, можно предложить следующую схему реакции:



Установлено, что электрогенерированный бром в этих условиях с инолом взаимодействует во времени.

Витамин Е. Для кулонометрического определения витамина Е был исследован ряд кулонометрических титрантов - окислителей: галогены I_2 , Br_2 , Cl_2 и ионы металлов Ag(I) и V(V) , поскольку структура молекулы α -токоферола содержит гидрохиноновый фрагмент оксихроманового кольца, что обуславливает его достаточно легкую окисляемость с образованием хинонов.

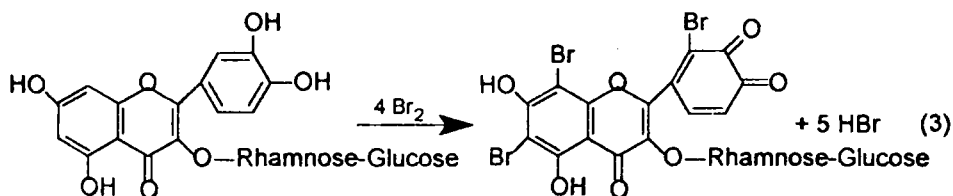
Установлено, что на один моль α -токоферола затрачивается строго 1 моль брома и реакция протекает, вероятно, с образованием α -токоферилхинона по схеме 2:



Было установлено, что стехиометрические коэффициенты окисления витамина Е бромом и хлором одинаковы. Это позволяет предложить аналогичную схему и для реакции с электрогенерированным хлором. При титровании стандартных растворов витамина Е электрогенерированными галогенами установлено, что йод медленно окисляет α -токоферол, что затрудняет установление конечной точки титрования и поэтому не позволяет использовать его в качестве кулонометрического реагента. Результаты кулонометрического титрования витамина Е с помощью ионов Ag (I) и V(V) указывают на окисление витамина Е с образованием α -токоферилхинона, как и в случаях галогенов. При этом серебро (I) восстанавливается до металла, а ванадий (V) - до ванадия (IV).

Установлены стехиометрические коэффициенты *витамина А* с электрогенерированными бромом и хлором, которые составляют 1:3.

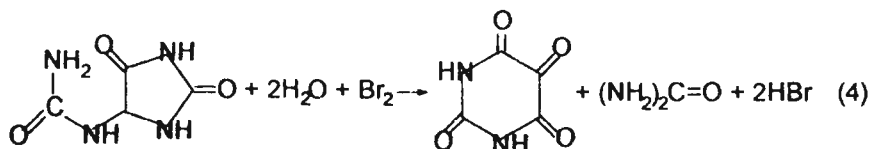
Рутин. Из флавоноидов была изучена реакция рутина (3-рамногликозил-3,5,7,3',4'-пентаоксифлавонона) с электрогенерированным бромом. При этом было установлено, что реакция с бромом строго стехиометрична и количественна и соотношение реагентов составляет 1:4. Кроме реакции электрофильного замещения бромом, механизм реакции, вероятно, включает окисление о-дигидроксигруппировки с образованием производных хинона по следующей схеме:



Танин взаимодействует с бромом в соотношении 1:14.

Серосодержащие аминокислоты метионин, цистеин, цистин и глутатион реагируют с бромом в соотношениях 1:1, 2:2, 1:1 и 1:1, и с гипобромит-ионом - 1:2, 2:6, 1:5 и 1:3 соответственно.

Мочевая кислота. Было установлено, что на 1 моль мочевой кислоты затрачивается строго 1 моль брома, и согласно литературным данным можно предположить, что мочевая кислота окисляется до аллоксана и мочевины по схеме 4:



При взаимодействии мочевой кислоты с гипобромит-ионом стехиометрические коэффициенты составляют 1:3.

Сорбиновая кислота. Сорбиновая кислота (2,4-гексадиеновая кислота) не проявляет антиоксидантные свойства, но она входит в состав консервированных пищевых продуктов, в том числе фруктовых и ягодных соков. Кроме того, ее добавляют во многие твердые пищевые продукты как консервант. Поэтому были изучены реакции сорбиновой кислоты с электрогенерированными галогенами и разработан способ ее кулонометрического определения.

Электрогенерированный бром легко и быстро взаимодействует с сорбиновой кислотой в соотношении 5:4. Результаты титрования позволяют предположить, что электрогенерированный бром полностью реагирует с одной алкеной группировкой и, вероятно, частично затрагивает и вторую группу.

Проведено определение сорбиновой кислоты в майонезе и кондитерских кремах после ее отгонки из пробы продукта с водяным паром. Для сравнения содержание сорбиновой кислоты в полученных отгонах определяли по ГОСТу 26181-84. Результаты определения обоими методами представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты кулонометрического определения сорбиновой кислоты электрогенерированным бромом в образцах пищевых продуктов ($n=5$, $P=0,95$).

| Образец | Найдено по ГОСТ 26181-84, г/дм ³ | Найдено, г/дм ³ | S_r | F | $F_{\text{табл}}$ |
|---------------------|---|----------------------------|-------|------|-------------------|
| Майонез "Столичный" | 0,60±0,05 | 0,59±0,03 | 0,06 | 2,75 | 7,0 |
| Конд. крем № 46 | 1,8±0,2 | 1,71±0,07 | 0,03 | 2,0 | 1,9 |
| Конд. крем № 57 | 1,8±0,2 | 1,6±0,1 | 0,07 | 1,7 | 1,9 |
| Конд. крем № 61 | 1,9±0,2 | 1,9±0,1 | 0,05 | 1,5 | 1,9 |

Диапазон определяемых концентраций сорбиновой кислоты составляет 0,5÷2,5 г/дм³. Предельно допустимая концентрация сорбиновой кислоты в майонезе составляет 1,0 г/дм³, а в кондитерских кремах - 2,0 г/дм³.

Полученные в работе данные показывают хорошую сходимость и возможность кулонометрического определения сорбиновой кислоты в пищевых продуктах после ее отгонки. Предлагаемая методика отличается простотой, доступностью, экспрессностью и экономичностью. Кроме того, в отличие от ГОСТа, исключает использование 2-тиобарбитуровой кислоты.

2. Вольтамперометрическое определение индивидуальных антиоксидантов

Ионол. На вольтамперограммах ионола в растворе АН-вода (9:1) на фоне 0,1 М NaClO_4 на стеклоуглеродном и золотом электродах (рис. 1) проявляются волны окисления при потенциалах 1,1 В и 1,2 В соответственно, ток пика которых линейно возрастает с увеличением концентрации ионола в растворе.

Диапазон определяемых концентраций составляет $3,0 \times 10^{-5}$ - $4,0 \times 10^{-3}$ М на золотом и $1,0 \times 10^{-4}$ - $1,0 \times 10^{-2}$ М на стеклоуглеродном электродах, а нижние границы определяемых содержаний ионола на золотом и стеклоуглеродном электродах составляют $1,0 \times 10^{-5}$ и $2,8 \times 10^{-4}$ М соответственно. Использование золотого электрода позволяет понизить нижнюю границу определяемых содержаний ионола более, чем на один порядок.

Мочевая кислота. На вольтамперограммах на платиновом электроде в боратном буферном растворе (рН 9,18) мочевая кислота образует волну окисления с $E_{1/2} = 0,35$ В. Высота волны линейно зависит от концентрации мочевой кислоты в интервале $1,0 \times 10^{-4}$ - $1,0 \times 10^{-3}$ М. Нижняя граница определяемых содержаний мочевой кислоты на платиновом электроде составляет $2,0 \times 10^{-5}$ М ($3,4 \times 10^{-6}$ г/л).

В фосфатном буферном растворе с рН 6,86 на вольтамперограммах мочевая кислота образует волну с $E_{1/2} = 0,33$ В на золотом и платиновом электродах и 0,34 В на графитовом электроде. Нижние границы определяемых содержаний мочевой кислоты составили: $9,0 \times 10^{-5}$ М (Au-электрод), $5,0 \times 10^{-5}$ М (Pt-электрод), $1,9 \times 10^{-4}$ М (графитовый электрод).

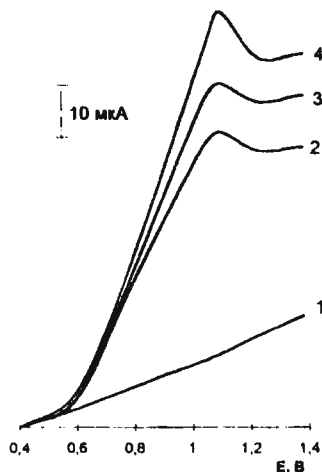


Рис. 1. Вольтамперограммы окисления ионола при различной концентрации (М) в растворе АН- H_2O (9:1) на фоне 0,1 М NaClO_4 на стеклоуглеродном электроде: 1- 0; 2- $3,2 \times 10^{-3}$; 3- $3,6 \times 10^{-3}$; 4- $4,8 \times 10^{-3}$.

Вольтамперометрическое определение мочевой кислоты в сыворотке крови проведено на платиновом электроде в боратном буферном растворе (рН

9,18). Результаты определения мочевой кислоты в образцах сыворотки крови вольтамперометрическим методом представлены в таблице 2.

Для сопоставления содержание мочевой кислоты в сыворотке крови определяли также титриметрически. Интервал линейности градуировочного графика $1,0 \times 10^{-4}$ – $1,0 \times 10^{-3}$ М укладывается в диапазон реальных содержаний мочевой кислоты в сыворотке крови с учетом разбавления.

Предложенная вольтамперометрическая методика определения мочевой кислоты в сыворотке крови характеризуется высокой точностью, хорошей воспроизводимостью и обеспечивает высокую производительность, что позволяет ее рекомендовать для применения в клинических лабораториях.

Таблица 2. Результаты вольтамперометрического определения мочевой кислоты в сыворотке крови ($n=5$, $P=0,95$).

| Найдено вольтамперометрически, $C \times 10^4$ М | S_r | Найдено титриметрически, $C \times 10^4$ М ($n=3$) | S_r |
|---|-------|---|-------|
| 4,21±0,07 | 0,02 | 4,2±0,4 | 0,04 |
| 1,58±0,08 | 0,04 | 1,7±0,4 | 0,09 |
| 1,72±0,04 | 0,02 | 1,7±0,2 | 0,04 |
| 2,18±0,06 | 0,02 | 2,2±0,3 | 0,05 |
| 1,53±0,04 | 0,02 | 1,5±0,1 | 0,04 |
| 3,26±0,06 | 0,02 | 3,2±0,5 | 0,06 |
| 2,21±0,07 | 0,03 | 2,3±0,5 | 0,09 |

3. Оценка бромной антиоксидантной способности пищевых продуктов и фитопрепаратов

Исследование антиоксидантной способности пищевых продуктов и фитопрепаратов представляет особый интерес в связи с проблемой поиска объектов с высокой антиоксидантной способностью, использование которых перспективно для коррекции антиокислительного статуса организма. До настоящего времени отсутствуют методики прямого определения интегральной антиоксидантной способности растительного материала.

Определение антиоксидантной способности проводили методом кулонометрического титрования с помощью электрогенерированных соединений брома. Использование в качестве титранта электрогенерированных соединений брома обусловлено не только сравнительной простотой их получения, но и их способностью вступать в радикальные и окислительно-восстановительные реакции, а также реакции электрофильного замещения и присоединения по кратным связям, что позволяет охватить широкий круг биологически активных соединений, обладающих антиоксидантными свойствами. По результатам титрования рассчитывали величину бромной антиоксидантной способности, мерой которого служило количество электричества в кулонах.

Соки плодов, ягод и овощей. Полученные значения бромной антиоксидантной способности свежеприготовленных соков, а также соков после трехдневного хранения при температуре 2 ± 6 °C и тепловой обработки, представлены в таблице 3.

Таблица 3. Результаты определения бромной антиоксидантной способности соков некоторых ягод, плодов и овощей ($n=5$; $P=0,95$).

| Объект анализа | Бромная АОС, Кл/100 г продукта | | | | | |
|---------------------------------|--------------------------------|-------|--------------------------|-------|------------------------------|-------|
| | Свежий сок | S_r | После тепловой обработки | S_r | При хранении (2 ± 6 °C) | S_r |
| черноплодная рябина | 6860 ± 60 | 0,01 | 1600 ± 80 | 0,04 | 2600 ± 100 | 0,02 |
| калина | 4100 ± 60 | 0,01 | 1790 ± 80 | 0,04 | 2710 ± 80 | 0,02 |
| малина | 480 ± 10 | 0,02 | 340 ± 10 | 0,03 | 390 ± 10 | 0,02 |
| клубника | 430 ± 10 | 0,03 | 320 ± 20 | 0,06 | 219 ± 6 | 0,02 |
| черная смородина | 346 ± 8 | 0,02 | 230 ± 30 | 0,1 | 323 ± 10 | 0,02 |
| виктория | 265 ± 7 | 0,02 | 231 ± 7 | 0,03 | 265 ± 6 | 0,02 |
| земляника | 157 ± 2 | 0,01 | 172 ± 3 | 0,01 | 139 ± 6 | 0,03 |
| красная смородина | 101 ± 5 | 0,04 | 79 ± 4 | 0,04 | 43 ± 3 | 0,06 |
| крыжовник | 47 ± 2 | 0,03 | 45 ± 2 | 0,04 | - | - |
| виноград "Изабелла" | 36 ± 1 | 0,03 | $13,2 \pm 0,5$ | 0,03 | 13 ± 3 | 0,13 |
| чеснок | 640 ± 40 | 0,05 | 500 ± 70 | 0,1 | 1200 ± 100 | 0,09 |
| лук | 154 ± 10 | 0,06 | 97 ± 5 | 0,04 | 85 ± 8 | 0,08 |
| капуста квашеная | 128 ± 4 | 0,03 | - | - | 131 ± 9 | 0,07 |
| капуста свежая | 96 ± 8 | 0,06 | - | - | 120 ± 10 | 0,05 |
| свекла | 98 ± 4 | 0,03 | 85 ± 2 | 0,02 | - | - |
| баклажаны | 68 ± 8 | 0,08 | 63 ± 6 | 0,08 | - | - |
| морковь | 21 ± 2 | 0,07 | 18 ± 2 | 0,07 | $17,6 \pm 0,4$ | 0,02 |
| яблоки "Антоновка обыкновенная" | 122 ± 5 | 0,03 | 105 ± 5 | 0,03 | 120 ± 20 | 0,09 |
| яблоки "Грушовка московская " | 120 ± 20 | 0,05 | 115 ± 9 | 0,06 | $36,8 \pm 0,6$ | 0,01 |
| яблоки "Анис" | 52 ± 3 | 0,05 | 39 ± 7 | 0,11 | $47,7 \pm 0,9$ | 0,02 |

Как видно из таблицы 3, среди ягодных соков первое место принадлежит черноплодной рябине, затем следует калина, малина, клубника, черная смородина и изученный ряд завершает виноград. Исходя из качественного состава изученных соков, можно предположить, что наибольшей бромной антиоксидантной способностью обладают ягоды, содержащие значительные количества флавоноидов, полифенолов, дубильных веществ и аскорбиновой кислоты. Высокое значение антиоксидантной способности ягод черноплодной рябины и калины, вероятно, обусловлено большим содержанием в них витамина Р (до 2%) и дубильных веществ (2%). Для остальных ягод основной вклад принадлежит аскорбиновой кислоте, содержание которой в ягодах уменьшается от малины к винограду.

Тепловая обработка соков при температуре кипения и обычное хранение при температуре $2+6^{\circ}\text{C}$ приводит к уменьшению их антиоксидантной способности, как этого и следовало ожидать.

Из соков овощей на первое место по величине бромной антиоксидантной способности выходит сок чеснока. Для сока чеснока наблюдается двукратное увеличение антиоксидантной способности при хранении.

Вероятно с этим же связаны рецепты приготовления лечебных настоек на основе чеснока, в которых рекомендуется обязательно выдерживать кашицу чеснока или его сок в течение 4-5 дней в прохладном месте для "вызревания" антиоксидантов.

Установлено, что антиоксидантная способность квашеной капусты выше чем свежей. Малая антиоксидантная способность сока моркови объясняется тем, что определялись лишь водорастворимые формы антиоксидантов. Витамин А, который в значительных количествах содержится в моркови относится к жирорастворимым антиоксидантам.

Для яблок бромная антиоксидантная способность зависит от сорта. Вероятно, такая же тенденция наблюдается и для других продуктов. Имеется некоторая корреляция между содержанием антиоксидантов и лежкостью клубней и плодов при условии отсутствия их грибковых заболеваний.

Для оценки вклада других компонентов соков на результаты определения изучены их реакции с электрогенерированным бромом.

Экспериментально установлено, что витамины B_1 , B_2 , B_3 , B_6 , РР и К с электрогенерированным бромом не реагируют. Фолиевая кислота (B_9) реагирует с электрогенерированным бромом во времени, поэтому стехиометрические коэффициенты этой реакции плохо воспроизводимы.

Экспериментально установлено, что растворимые сахара, щавелевая, лимонная, янтарная и коричная кислоты с электрогенерированным бромом не реагируют и вклада в бромную антиоксидантную способность соков не вносят.

Проведено определение антиоксидантной способности коммерческих соков марок J7 и "Фруктовый сад". Установлено, что антиоксидантная способность этих соков почти на порядок ниже свежеприготовленных соков.

Жировые продукты. Антиоксидантная способность жировых продуктов определяется содержанием токоферолов, каротиноидов, витаминов А и D. В продукты с низким содержанием природных антиоксидантов иногда добавляют синтетические АО, чаще всего ионол.

Жирорастворимые антиоксиданты экстрактов сока моркови, растительных масел и рыбьего жира извлекали петролевым эфиром и спиртом (1:1) При экстракции петролевым эфиром и этиловым спиртом витаминно-антиоксидантов в экстракт могут переходить токоферолы, каротин, витамины А и D и некоторые другие соединения, обладающие свойствами восстановителей. Все эти соединения способны реагировать с электрогенерированным бромом. Было установлено, что однократная экстракция в этих условиях обеспечивает их количественное извлечение. На основе результатов титрования оценивали антиоксидантную способность экстрактов (рис. 2).

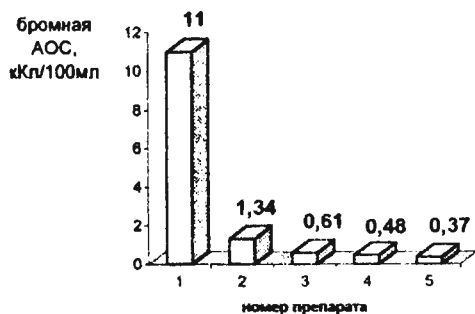


Рис. 2. Бромная антиоксидантная способность некоторых жировых продуктов

- 1- Рыбий жир
 "Фитофарм-НН" Нижегородский завод лекарственных препаратов.
 2- Сок моркови.
 3- Масло "Злато".
 4- Масло "Олейна"
 5- Масло "Слобода"

Как видно из рис. 2, рыбий жир обладает наибольшей бромной антиоксидантной способностью, что обусловлено высоким содержанием в нем витаминов А и D₂. Среди рафинированных растительных масел масло "Злато" имеет более высокие значения бромной антиоксидантной способности. Возможно, это связано с дополнительным введением синтетического витамина Е или присутствием других веществ, например, некоторых псевдотокоеферолов, обладающих свойствами восстановителей, но не проявляющих витаминную активность.

Чай. Антиоксидантная способность чайного напитка определяется содержанием в нем танина, катехинов, полифенолов, витаминов А, Е и аскорбиновой кислоты. Помимо этих составляющих чайного напитка, в его химическую композицию входят кофеин, теofilлин, теобромин, углеводы, органические кислоты и эфирные масла.

После изучения реакций индивидуальных компонентов чая, проявляющих антиоксидантные свойства, была предпринята попытка оценить антиоксидантную способность экстрактов различных сортов чая с помощью электрогенерированного брома. Параллельно экстракты чая анализировали

фотометрическим методом по реакции комплексообразования с хлоридом алюминия и суммарное содержание флавоноидов в пересчете на рутин выражали в мг на 100 г чая. Результаты определений антиоксидантной способности экстрактов чая представлены на рис. 3. Из рис. 3 видно, что для черного листового чая Lipton и Dilmah обе величины бромной антиоксидантной способности и суммарного содержания флавоноидов ниже, чем для байхового чая "Лисма", возможно вследствие того, что из него экстрагируется больше биологически активных веществ.

Что касается зеленых сортов чая, корреляция между методами отсутствует. Судить о вкладе различных компонентов, входящих в состав чая, на результаты кулонометрического определения пока достаточно сложно. Вероятно, основной вклад вносят танины. Кроме того, в чае присутствуют разнообразные замещенные фенола, способные взаимодействовать с электрогенерированным бромом, - галловая, салициловая, протокатеховая и производные коричной кислоты. Экспериментально установлено, что кофеин, теofilлин и теобромин с электрогенерированным бромом не реагируют и вклада в бромную антиоксидантную способность экстрактов чая не вносят.

$$y = (0,07 \pm 1,07) + (0,27 \pm 0,02)x, R = 0,989.$$

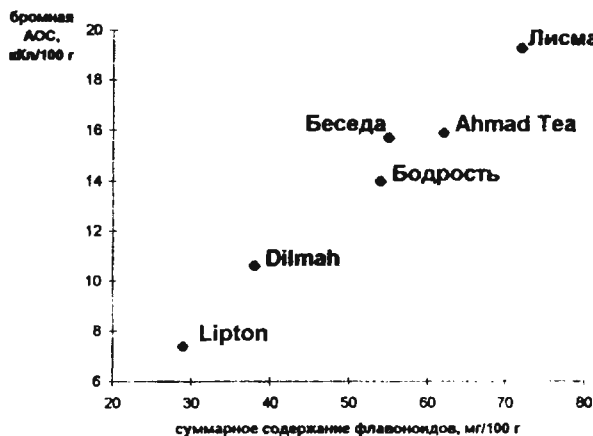


Рис. 3. Зависимость бромной антиоксидантной способности экстрактов черного чая от суммарного содержания флавоноидов.

Пиво. Основными компонентами пива, отвечающими за его антиоксидантную способность, являются флавоноиды, полифенолы и дубильные вещества, входящие в состав хмеля.

Проведено кулонометрическое определение бромной антиоксидантной способности различных сортов пива. Полученные результаты представлены на рис. 4. Кроме того, антиоксидантную способность оценивали вольтамперометрическим методом по ванадию (V) по отношению высоты волны восстановления раствора ванадата натрия к высоте волны, полученной при добавлении определенной аликвоты пива (h/h').

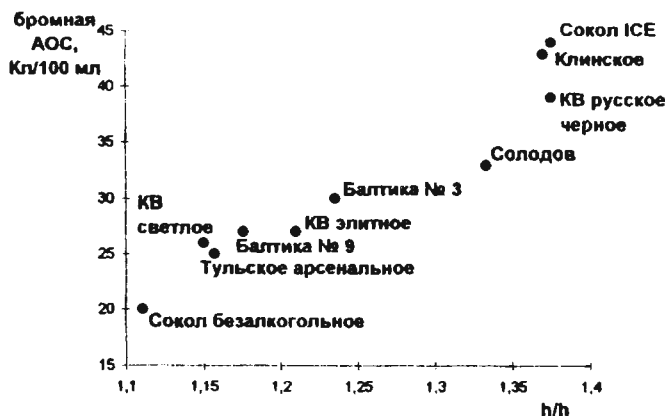


Рис. 4. Взаимосвязь бромной антиоксидантной способности и антиоксидантной способности по ванадию (V) для различных сортов пива.

$$y = (-60 \pm 10) + (74 \pm 8)x$$

$$R = 0,957$$

Лекарственные травы и биологически активные добавки. Исследованы водные и водно-спиртовые экстракты 42 фитопрепаратов. Результаты исследований представлены в таблице 4. Среди трав наибольшее значение бромной антиоксидантной способности найдено для шалфея лекарственного.

Таблица 4. Результаты определения антиоксидантной способности водных настоев лекарственных трав ($n=15$; $P=0,95$).

| Лекарственные травы | АОС, кКл/100 г | | | | Ванадатная окисляемость, ммоль/100 г |
|-------------------------|----------------|-------|------------|-------|--------------------------------------|
| | Бромная | S_r | Хлорная | S_r | |
| Шалфей лекарственный | 17,5±0,2 | 0,01 | 34±2 | 0,06 | 296 |
| Базилик | 17,3±0,4 | 0,02 | 26,7±0,7 | 0,02 | 363 |
| Эвкалипт | 16,2±0,6 | 0,03 | 19,8±0,5 | 0,02 | 245 |
| Зверобой продырявленный | 13,8±0,4 | 0,03 | 19±2 | 0,01 | 222 |
| Чабрец | 12,9±0,6 | 0,05 | 26,8±0,5 | 0,01 | 87 |
| Малина обыкновенная | 10,3±0,7 | 0,06 | 21,3±0,4 | 0,01 | 245 |
| Мята перечная | 8,7±0,3 | 0,03 | 10,4±0,3 | 0,02 | 441 |
| Пустырник пятилопастный | 7,0±0,3 | 0,04 | 11,3±0,3 | 0,02 | 116 |
| Чистотел | 5,5±0,4 | 0,06 | 12,3±0,6 | 0,03 | 183 |
| Подорожник большой | 4,6±0,5 | 0,09 | 11,00±0,03 | 0,02 | 173 |
| Ромашка аптечная | 4,6±0,1 | 0,02 | 8,8±0,2 | 0,01 | 52 |
| Крапива двудомная | 4,4±0,3 | 0,05 | 7,7±0,3 | 0,03 | 84 |

Кроме того, эти же экстракты титровали электрогенерированным хлором. Как видно из таблицы 4, величина антиоксидантной способности по хлору больше в среднем в 1,5 - 2 раза, что связано с большей реакционной способностью электрогенерированного хлора. Известно, что величина стандартного окислительно-восстановительного потенциала пары $V(V)/V(IV)$ близка к потенциалу системы Br_2/Br^- и многие органические соединения в кислой среде окисляются ванадием (V). В этих условиях обычно $V(V)$ восстанавливается до $V(IV)$. Это позволило предложить $V(V)$ для сравнительной оценки антиоксидантной способности фитопрепаратов. Хотя окислительные свойства ванадия (V) и брома соизмеримы в этих условиях, но его ионы, в отличие от брома, не вступают в реакции электрофильного замещения и присоединения. Ванадатная окисляемость (ванадатное число) отражает суммарное содержание в препаратах веществ восстанавливающего характера.

Для оценки возможного вклада в антиоксидантную способность индивидуальных соединений было изучено окисление рутина, танина, аскорбиновой, лимонной и коричной кислот ванадием (V). Установлено, что наибольшее количество $V(V)$ затрачивается на титрование рутина и танина.

В таблице 5 представлены результаты титрования водных настоев цветов, плодов, корней и почек лекарственных растений. Среди изученных настоев наибольшая бромная антиоксидантная способность получена для настоев цветов лабазника вязолистного. Исходя из качественного состава изученных водных настоев лекарственных трав видно, что наибольшей величиной бромной антиоксидантной способности обладают травы, в состав которых входят значительное количество флавоноидов, полифенолов, фенолкарбоновых кислот и дубильных веществ. Биологическая активность ряда трав обусловлена значительным наличием полисахаридов, витаминов группы В и К и аскорбиновой кислоты, которая частично разрушается при кипячении. Содержание жирорастворимых форм антиоксидантов в водном настое незначительно по сравнению с их содержанием в спиртосодержащих препаратах.

В ряду водно-спиртовых настоек максимальной антиоксидантной способностью обладают настойки березовых почек и родиолы розовой, а наименьшей - настойка боярышника (рис. 5). При этом основной вклад в величину бромной антиоксидантной способности настоек лекарственных растений, видимо, вносят эфирные масла, дубильные вещества и флавоноиды. Наибольшее количество этих соединений содержится в березовых почках и корнях родиолы розовой, что подтверждает найденная величина бромной антиоксидантной способности.

С применением электрогенерированного брома также были определены антиокислительные свойства бальзама "Биттнер", лечебно-профилактического бальзамного сиропа "Гербамарин", разработанного Тихоокеанским институтом биоорганической химии (рис. 5).

Бальзам "Гербамарин" и бальзам "Биттнер" обладают невысокой антиоксидантной способностью, несмотря на большое количество входящих в них компонентов лекарственного растительного сырья. Антиоксидантная способность бальзамов обусловлена не только содержанием фенольных соединений; важное значение имеет присутствие веществ - синергистов, например, лимонной кислоты. Они "регенерируют" фенольные антиоксиданты, что обеспечивает биологический эффект препаратов при относительно невысоких концентрациях биологически активных веществ.

Таблица 5. Результаты определения антиоксидантной способности водных настоев лекарственного растительного сырья (n=5; P=0,95).

| Лекарственные травы | АОС, кКл/100 г | | | | Ванадатная окисляемость, ммоль/100 г |
|---------------------------------------|----------------|----------------|-----------|----------------|--------------------------------------|
| | Бромная | S _r | Хлорная | S _r | |
| Лабазник вязолистный (цветы) | 45,1±0,7 | 0,01 | 71±2 | 0,02 | 915 |
| Дуб обыкновенный (кора) | 9,1±0,4 | 0,03 | 27,9±0,9 | 0,02 | 103 |
| Тысячелистник обыкновенный (цветы) | 7,2±0,6 | 0,06 | 12,7±0,3 | 0,02 | 78 |
| Хмель обыкновенный (шишки) - сентябрь | 7,5±0,3 | 0,03 | 11,5±0,3 | 0,02 | 370 |
| Хмель обыкновенный (шишки) - декабрь | 7,3±0,3 | 0,03 | 11,0±0,3 | 0,02 | 101 |
| Пижма обыкновенная (цветы) | 5,8±0,5 | 0,07 | 14,2±0,5 | 0,02 | 174 |
| Береза (почки) | 6,2±0,2 | 0,02 | 10,1±0,3 | 0,02 | 96 |
| Чага (березовый гриб) | 4,9±0,2 | 0,03 | 7,3±0,3 | 0,03 | 76 |
| Шиповник (плоды) | 3,5±0,2 | 0,05 | 5,3±0,1 | 0,02 | 58 |
| Ноготки лекарственные (цветы) | 3,3±0,1 | 0,04 | 8,5±0,2 | 0,02 | 156 |
| Девясил высокий (корни) | 2,01±0,08 | 0,03 | 4,1±0,3 | 0,03 | 207 |
| Боярышник кроваво-красный (плоды) | 0,54±0,01 | 0,02 | 0,50±0,04 | 0,03 | 9 |

Для отдельных видов лекарственного растительного сырья (трава зверобоя и пустырника, листья подорожника) наблюдается некоторая корреляция между величинами бромной антиоксидантной способности для водных и водно-спиртовых вытяжек. Антиоксидантная способность уменьшается в ряду: **зверобой > пустырник > подорожник > боярышник** как для отваров, так и для

настоек. Величина бромной антиоксидантной способности как для водной, так и для водно-спиртовой вытяжек зверобоя фактически одинакова, что позволяет сделать предположение о том, что основные биологически активные вещества, содержащиеся в этом растении, извлекаются и спиртом, и водой. Для березовых почек величина бромной антиоксидантной способности водно-спиртовой настойки больше, чем для водного настоя. Вероятно, это связано с тем, что в почках березы содержатся в значительных количествах эфирные масла, которые лучше извлекаются спиртом, чем водой.

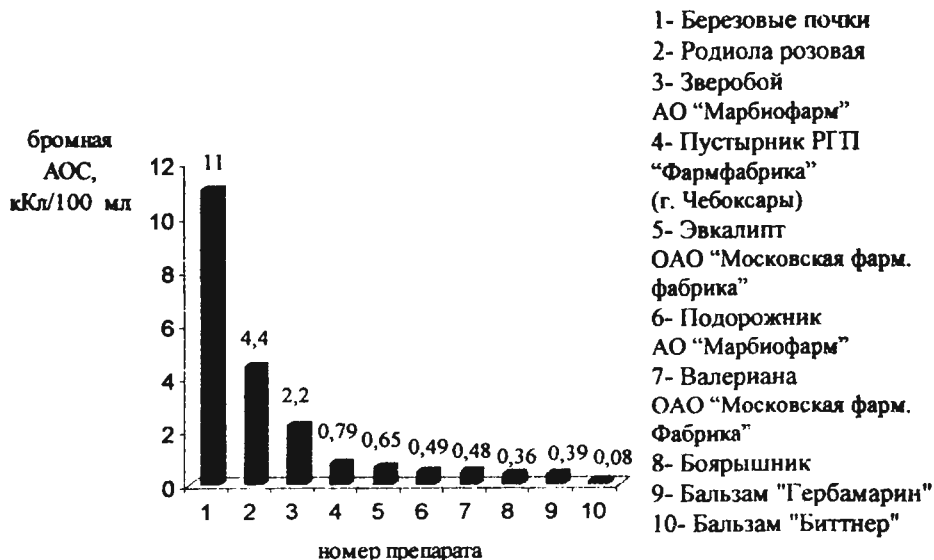


Рис. 5. Бромная антиоксидантная способность водно-спиртовых настоек лекарственных растений.

Проведено исследование некоторых биологически активных добавок и травяных чаев, включающих большое количество компонентов лекарственного растительного сырья. Обнаружено, что они обладают невысокой антиоксидантной способностью, что можно объяснить невысоким содержанием водорастворимых антиоксидантов.

Проведенные исследования показывают взаимосвязь между антиоксидантной способностью фитопрепаратов и содержанием в них фенольных соединений. Необходимо отметить, что количественный и качественный состав биоантиоксидантов в растениях не остается постоянным, а подвергается изменениям в процессе их развития. Например, содержание дубильных веществ зависит от возраста и фазы развития, от места произрастания, от климатических и почвенных условий.

Полученные данные по оценке антиоксидантной способности лекарственного растительного сырья достаточно хорошо согласуются с данными, полученными хемилюминесцентным методом в Московской медицинской академии им. И.М. Сеченова под рук. акад. РАМН А.П. Арзамасцева.

Таким образом, наши исследования позволяют считать величину бромной антиоксидантной способности комплексным показателем, отражающим суммарное содержание присутствующих в фитопрепаратах биоантиоксидантов, и электрогенерированный бром может быть предложен в качестве реагента для оценки качества лекарственного растительного сырья и препаратов на его основе.

4. Оценка вклада аскорбиновой кислоты в интегральную антиоксидантную способность потенциометрическим методом

В качестве электродов с потенциометрическим откликом на содержание аскорбиновой кислоты исследованы платиновый электрод, модифицированный йодом, а также графитовый и стеклоуглеродный электроды, покрытые берлинской лазурью. Электроды, содержащие в своем составе эти медиаторные редокс- системы являются окислительно-восстановительными по отношению к аскорбиновой кислоте. Установлено, что на электродах, модифицированных йодом и берлинской лазурью, имеется линейная зависимость потенциала от концентрации аскорбиновой кислоты в интервале $1 \times 10^{-5} \div 1 \times 10^{-3}$ М. Изменение потенциала (ΔE) в указанном интервале концентраций аскорбиновой кислоты на электродах, модифицированных йодом и берлинской лазурью, составляет приблизительно 200 и 100 мВ соответственно. Проведено потенциометрическое определение аскорбиновой кислоты в модельных растворах на йодно-платиновом электроде и оценен ее вклад в интегральную антиоксидантную способность водных вытяжек плодов шиповника, шишек хмеля и сока лимона (рис. 6).

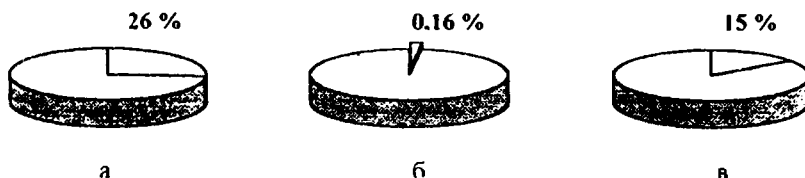


Рис. 6. Вклад аскорбиновой кислоты в интегральную антиоксидантную способность: а- водного настоя плодов шиповника, б- водного настоя шишек хмеля, в- сока лимона.

ВЫВОДЫ

1. Для количественной оценки антиоксидантной способности на примере 90 образцов пищевых продуктов, фитопрепаратов и биологически активных добавок предложена новая характеристика *бромная антиоксидантная способность*, выраженная в единицах количества электричества (кулонах) на 100 г или 100 мл продукта, которая отражает суммарное содержание антиоксидантов различной природы.
2. Установлены стехиометрические коэффициенты и предложены возможные схемы реакций 12 индивидуальных биологически активных соединений, обладающих антиоксидантными свойствами с электрогенерированными окислителями.
3. Установлено, что антиоксидантная способность ягод уменьшается в следующем ряду: черноплодная рябина, калина, малина, клубника, черная смородина, красная смородина, виноград, а для овощей: чеснок, лук, капуста, свекла, морковь. Найдена корреляция между антиоксидантной способностью экстрактов черного чая и содержанием в них флавоноидов. Из водных настоев лекарственных трав антиоксидантная способность уменьшается в ряду: шалфей лекарственный, зверобой, чабрец, мята перечная, пустырник, чистотел, подорожник, ромашка, крапива, а для настоев лекарственного растительного сырья: цветы лабазника вязолистного, кора дуба, шишки хмеля, цветы пижмы, плоды шиповника, цветы ноготков лекарственных, плоды боярышника. В ряду водно-спиртовых настоев наибольшая величина антиоксидантной способности получена для настоев березовых почек, корней родиолы розовой и травы зверобоя, а наименьшая - для настойки боярышника. Полученные результаты согласуются с имеющимися литературными данными.
4. Найдены рабочие условия и предложен способ экстракционно-вольтамперометрического определения ионола на стеклоуглеродном и золотом электродах в растворе ацетонитрил-вода на фоне перхлората натрия. Нижняя граница определяемых содержаний ионола на золотом и стеклоуглеродном электродах составляет $1,0 \times 10^{-5}$ и $2,8 \times 10^{-4}$ М соответственно. Разработан вольтамперометрический способ определения мочевой кислоты в сыворотке крови (S_r не превышает 0,04), который позволяет существенно сократить время анализа.
5. Показана возможность оценки вклада аскорбиновой кислоты в интегральную антиоксидантную способность растительных объектов с помощью химически модифицированных электродов потенциометрическим методом.
6. Разработаны методики кулонометрического определения индивидуальных антиоксидантов - витаминов (А, Е, Р, С'), танина, ионола, сорбиновой и мочевой кислот, серосодержащих аминокислот в модельных растворах и образцах пищевых продуктов. Предложенные методики характеризуются высокой точностью, хорошей воспроизводимостью, отличаются простотой и экономичностью.

7. Установлено, что величина бромной антиоксидантной способности отражает содержание в препаратах биологически активных веществ и может быть использована для оценки качества препаратов, стандартизации лекарственного растительного сырья и препаратов на его основе.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Турова Е.Н. Кулонометрическое определение биоантиоксиданта - витамина Р. // Тез. докл. II Всероссийской конференции молодых ученых. "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии". Саратов. 1999. С.146.
2. Абдуллин И.Ф., Турова Е.Н., Жукова Е.А., Калинин В.В., Будников Г.К. Вольтамперометрическое и кулонометрическое исследование биоантиоксидантов - серосодержащих аминокислот. // Тез. докл. XX Всероссийской конференции по химии и технологии органических соединений серы. Казань. 1999. С. 226.
3. Абдуллин И.Ф., Турова Е.Н., Будников Г.К. Кулонометрическое определение сорбиновой кислоты в пищевых продуктах. // Тез. докл. V Всероссийской конференции с участием стран СНГ "Электрохимические методы анализа" (ЭМА-99). Москва. 1999. С. 2.
4. Abdullin I.F., Turova E.N., Budnikov H.C. Coulometric evaluation of antioxidant capacity of berry, fruit and vegetable saps. // Abstr. pap. 8th International Conference on Electroanalysis (ESEAC'2000). Bonn. Germany. 2000. F-35.
5. Турова Е.Н., Абдуллин И.Ф., Будников Г.К. Электрохимическое определение мочевой кислоты. // Тез. докл. Всероссийской конференции "Химический анализ веществ и материалов". Москва. 2000. В-16. С.111.
6. Турова Е.Н., Абдуллин И.Ф., Будников Г.К. Кулонометрическая оценка антиоксидантной емкости некоторых экологических объектов растительного происхождения. // Тез. докл. IV Всероссийской конференции "ЭКОАНАЛИТИКА-2000" с международным участием. Краснодар. 2000. С.232.
7. Турова Е. Н., Гайсина Г.Х., Абдуллин И.Ф. Кулонометрическое определение антиоксидантной способности некоторых сортов чая. // Тез. докл. Всероссийской междисциплинарной научной конференции "Диалог науки и практики в поисках новой парадигмы общественного развития России в новом тысячелетии". Йошкар-Ола. 2000. С. 112.
8. Баканина Ю.Н., Жукова Е.А., Абдуллин И.Ф., Турова Е.Н., Будников Г.К. Вольтамперометрия некоторых аминокислот на электродах из платины, золота, меди и никеля. // Журнал общей химии. 2000. Т.70. № 6. С. 897-901.
9. Абдуллин И.Ф., Будников Г.К., Турова Е.Н. Электрохимическое определение антиоксидантной способности. // Сборник научных трудов, посвященных юбилею профессора В.Ф. Тороповой "Электрохимические, оптические и кинетические методы в химии". Казань: Изд-во КГУ, 2000. С. 20-29.

10. Абдуллин И.Ф., Турова Е.Н., Будников Г.К. Кулонометрическое определение сорбиновой кислоты в пищевых продуктах. // Заводская лаборатория. 2001. Т. 67. № 5. С.3-4.
11. Абдуллин И.Ф., Турова Е.Н., Будников Г.К. Органические антиоксиданты как объекты анализа (обзор). // Заводская лаборатория. 2001. Т. 67. № 6. С.3-13.
12. Абдуллин И.Ф., Баканина Ю.Н., Турова Е.Н., Будников Г.К. Определение мочевой кислоты методами вольтамперометрии и кулонометрического титрования. // Журнал аналит. химии. 2001. Т. 56. № 5. С.513-517.
13. Абдуллин И.Ф., Турова Е.Н., Будников Г.К. Кулонометрическая оценка антиоксидантной способности экстрактов чая электрогенерированным бромом. // Журнал аналит. химии. 2001. Т. 56. № 6. С.627-629.
14. Абдуллин И.Ф., Турова Е.Н., Будников Г.К., Зиятдинова Г.К., Гайсина Г.Х. Электрогенерированный бром - реагент для определения антиоксидантной способности соков и экстрактов. // Заводская лаборатория. 2001. Т. 67. (рег. № 722).
15. Абдуллин И.Ф., Турова Е.Н., Гайсина Г.Х., Будников Г.К. Применение электрогенерированного брома для оценки интегральной антиоксидантной способности лекарственного растительного сырья и препаратов на его основе. // Журнал аналит. химии. (прошла рецензирование, рег. № 123).
16. Абдуллин И.Ф., Турова Е.Н., Паршакова Ю.В., Будников Г.К., Гоголашвили Э.Л. Определение монола методами вольтамперометрии и кулонометрического титрования. // Журнал аналит. химии. (прошла рецензирование, рег. № 121).
17. Абдуллин И.Ф., Турова Е.Н., Зиятдинова Г.К., Будников Г.К. Потенциометрическая оценка вклада аскорбиновой кислоты в интегральную антиоксидантную способность растительного материала. // Журнал аналит. химии. (прошла рецензирование, рег. № 136).
18. Абдуллин И.Ф., Турова Е.Н., Зиятдинова Г.К., Будников Г.К. Определение некоторых жирорастворимых антиоксидантов методом гальваностатической кулонометрии с помощью электрогенерированных окислителей. // Журнал аналит. химии. (прошла рецензирование, рег. № 197).

Соискатель

Е.Н. Турова

Издательство "Отечество" 420107, Казань, ул.Свердлова, 12.
Лицензия на издательскую деятельность №0217 от 17.11.97 г.
выдана Министерством информации и печати Республики Татарстан

Лицензия на полиграфическую деятельность №0128 от 08.06.98г.
выдана Министерством информации и печати Республики Татарстан
Подписано в печать 10.10.2001 г. Форм. бум. 60x84 1/16. Печ. л. 1,5. Тираж 100. Заказ 139

Минитипография института проблем информатики АН РТ 420012, Казань, ул.Чехова, 36.

$$\mathcal{L} =$$